ÜBER

DAS

METHYL-p-TOLYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

HEINRICH RIEDEL

AUS

ÖHRINGEN

(WÜRTTEMBERG.)

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0038

ÜBER

DAS

METHYL-p-TOLYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG i. B.

VON

HEINRICH RIEDEL

AUS

ÖHRINGEN

(WÜRTTEMBERG.)

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1886.

Seinen theuren Eltern

aus

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Einleitung.

Unter der grossen Zahl von Gruppen organischer Verbindungen, die theils durch technische Verwerthung, theils durch theoretisches Interesse zu speciellerem Studium Veranlassung gegeben haben, ist eine der frühest gekannten die der Ketone oder der, dem zuerst bekannten Glied derselben, dem Aceton, nach benannten Acetone.

Diese Körper, deren chemisches Verhalten durch die an zwei Kohlenwasserstoffreste gebundene Carbonylgruppe characterisirt ist, wurden zuerst aus dem durch trockene Destillation des Holzes erhaltenen wässrigen Destillat abgeschieden und näher untersucht. Nachdem man dann gelernt hatte, dieselben durch trockene Destillation der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe zu erhalten, durch welche Methode es gelingt, verschiedene Alkylgruppen nach Belieben einzuführen, ferner sie durch Oxydation secundärer Alcohole, weiter durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride und endlich nach der Friedel und Crafts'schen Reaction aus Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu gewinnen, ergaben sich bei dem Studium der Reactionen dieser Ketone, speciell bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln stets wiederkehrende Regelmässigkeiten, so dass man nicht anstand, dafür ein allgemein geltendes Gesetz[1]) aufzustellen.

[1]) Ann. 161. 285.

Nach demselben ist es nicht möglich, durch directe Oxydation der Ketone ein Product mit demselben Kohlenstoffgehalt zu bekommen, sondern das Carbonyl sollte sich mit dem niedrigeren Kohlenwasserstoffradical abspalten und eine Säure bilden, während das andere, wenn es ein primäres ist, ebenfalls zu einer Säure oxydirt wird. Ist das höhere Radical ein secundäres, so bildet sich zunächst wieder ein Keton das einer weiteren Spaltung zugänglich ist. Wenn das höhere Radical ein tertiäres ist, so wird es direct weiter gespalten, sind sie beide gleich, so bleibt das eine an Carbonyl gebunden, während das andere sich abspaltet.

Herr Professor Claus, welcher das Studium gemischter Methylketone mit seinen Schülern wieder aufgenommen, ist entgegen diesem Gesetz zu dem interessanten Resultat gekommen, dass unter gewissen Bedingungen gemischte Methylketone sich leicht zu den entsprechenden α-Ketonsäuren oxydiren lassen, und hat dies zuerst am p. Xylylmethylketon in Gemeinschaft mit Herrn Wollner[1]) nachgewiesen. Nachdem Herr Professor Claus auch noch das Metaxylol und das Cymol acetylirt und aus diesen Ketonen die entsprechenden α-Ketonsäuren erhalten hatte, ergab sich, als das Orthoxylylmethylketon demselben Process unterworfen wurde, dass dieses sich abweichend von den anderen Ketonen dieser Reihe verhält und unter keinen Umständen zu der ihm entsprechenden α-Ketonsäure oxydirt werden kann.

Diese Thatsache, die auch noch an einigen anderen Ketonen festgestellt worden ist, veranlasste Herrn Professor Claus den Schluss zu ziehen, dass nur diejenigen

[1]) B. B. XVIII. 1856.

aromatischen Methylketone einer directen Oxydation zu den entsprechenden α-Ketonsäuren zugänglich sind, in denen am Benzolkern eine Seitenkette zur Ketonbindung in **Ortho**stellung sich befindet.

Auf die gütige Veranlassung des Herrn Professor Claus hin habe ich das Verhalten des Methyl-p-Tolylketons gegen die verschiedensten oxydirenden Agentien und unter stets abgeänderten Bedingungen untersucht; und da es unter keinen Umständen gelungen ist, die p Tolylαketonsäure zu erhalten, so hat sich dadurch die obenerwähnte Schlussfolgerung gerechtfertigt.

Darstellung des Methyl-p-Tolylketons.

Während bei der Darstellung der rein-aromatischen Ketone diese Körper glatt und in guter Ausbeute entstehen, wenn man das von Friedel und Crafts vorgeschlagene Verfahren befolgt, zeigt sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf conjugirte Kohlenwasserstoffe eine Neigung zur Bildung complicirter Verbindungen, die eine schlechte Ausbeute an dem gesuchten Keton zur Folge hat. Dieselben entstehen ganz besonders leicht bei längerem Stehenlassen oder Erwärmen der Reactionsmasse und so habe ich erst nach verschiedenen immer wieder veränderten Versuchen eine Methode gefunden, die bei genauer Innehaltung des nachfolgenden Verfahrens eine einigermassen gute Ausbeute liefert.

Vor allem ist darauf zu achten, dass selbst die geringsten Spuren von Wasser entfernt werden und dass das Aluminiumchlorid möglichst in pulverförmiger Form zur Anwendung kommt, indem die durch Sublimation erhaltenen grossen und harten Stücke nur äusserlich wirken und dadurch ein grosser Theil nicht zur Geltung kommt. Das Toluol und der Schwefelkohlenstoff müssen vor der Verwendung mit Chlorcalcium getrocknet werden. Man übergiesst 100,0 Aluminiumchlorid in einem circa einen Liter haltenden Kolben mit der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff, schüttelt gut durch und giesst durch ein aufgesetztes Glasrohr die Mischung von 100 Gramm Toluol und 85 Gramm Acetylchlorid, welche Quantitäten den molecularen Mengen entsprechen, unter öfterem Umschütteln und

in kurzen Pausen zu, sobald die jedesmalige Einwirkung nachzulassen beginnt. Die ungefähr $^3/_4$ Stunden in Anspruch nehmende Operation wird der massenhaft entweichenden Salzsäure-Dämpfe wegen am besten im Freien vorgenommen. Noch ehe die Einwirkung vollständig aufhört, unterbricht man, da sonst zu viel Nebenproducte entstehen, und giebt zu der Reactionsmasse in kleinen Quantitäten Wasser zu und so lange, als noch Chlorwasserstoff entweicht.

Die Mischung erhitzt sich dabei so stark, dass der noch vorhandene Schwefelkohlenstoff vollständig verdampft.

Dann wird noch ungefähr zehn Minuten lang Wasserdampf eingeleitet, um eine vollständige Umsetzung herbeizuführen. Es bilden sich dabei zwei Schichten, deren obere, dunkelgrün gefärbte das Keton mit unzersetztem Toluol, deren untere die Thonerdelösung enthält. Die abgehobene, nöthigenfalls mit Chlorcalium getrocknete, ölartige Flüssigkeit wird abdestillirt, wobei man das unzersetzte Toluol wiedergewinnen kann.

Bei 220° C. destillirt das Keton als eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit ab. Dasselbe wird zunächst mit Sodalösung gewaschen, um die anhaftende, durch Destillation nicht zu entfernende Essigsäure wegzubekommen, sodann mit Chlorcalcium getrocknet und abermals der Destillation unterworfen:

Es siedet constant bei 222° C. (uncorr.) und geht bei dieser Temperatur als eine farblose leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem an Nitrobenzol erinnernden Geruch über.

Die Ausbeute an reinem Keton beträgt bei Anwendung der angegebenen Gewichtsmengen 35—40 Gramm.

Es erstarrt beim Abkühlen auf — 20° C. nicht und hat im Picnometer bei 13° C. gemessen ein spec. Gewicht von 1,013; Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, in jedem Verhältniss dagegen löslich in Alcohol, Aether, Benzol etc. Von Schwefelsäure wird es sofort angegriffen. Mit Wasserdämpfen ist es unmerklich flüchtig, auch lässt sich nach der für das Aceton angegebenen Methode eine krystallisirte Verbindung mit primären Alkalisulfiten nicht darstellen.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd führte zu den nachfolgenden Zahlen:

0,3647 gr. angewandtes Keton ergaben:

0,2570 gr. H_2O = 0,0285 gr. H = 7,81% H.
1,0760 gr. CO_2 = 0,2935 gr. C = 80,47% C.

Die Formel $C_6H_4CH_3COCH_3$ verlangt:

berechnet:	gefunden:
7,46% H.	7,81% H.
80,60% C.	80,47% C.

Zum Beweise, dass mein Präparat ein einfaches Keton ist, führte ich eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Victor Meyer aus und erhielt dabei nachstehende Resultate:

m. die eingebrachte Substanz in Grammen = 0,2720 gr.
v. das gemessene Luftvotum in ccm. = 47. ccm.
t. die Zimmertemperatur = 12,4° C.

H. der Druck, unter welchem die gemessene Luft steht, in Quecksilber = 735 mm.

Wenn man die obigen Werthe in die folgende Formel einsetzt:

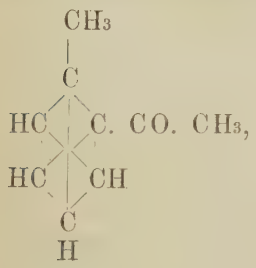
$$d. = \frac{m}{H} \quad \frac{760}{0{,}001293} \quad \frac{1 + 0{,}004t}{v},$$

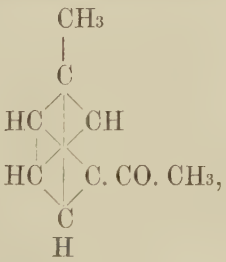
so ergiebt sich die Dampfdichte auf Luft als Einheit bezogen = 4,65, während die Formel des einfachen Molecüls

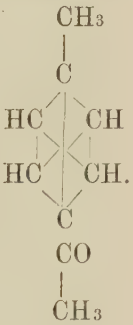
$$C_9\ H_{10}\ O$$

eine Dampfdichte von 4,64 repräsentirt, die auf Wasserstoff berechnet zu einer Moleculargrösse 134 führt: gefunden 134,2.

Durch Einwirkung von Toluol auf Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sind der heutigen Theorie nach a priori drei isomere Ketone zu erwarten:







Die bisherigen Erfahrungen über die durch die Chloraluminiumreaction erhaltenen Methylketone haben ausnahmslos die Bildung nur eines einzigen Ketons ergeben, und zwar geht die Acetylgruppe in allen bis jetzt beobachteten Fällen entweder in Para- oder Ortho-Stellung zu einer Seitenkette: Es liess sich somit auch im vorliegenden Fall der Eintritt der Acetylgruppe

in eine der genannten Stellen erwarten, und dass sich in der That nur ein Keton gebildet hat, geht schon aus dem ganz constanten Siedepunkt hervor.

Um nun die Constitution meines Ketons aufzuklären, oxydirte ich dasselbe mit der für die Bildung von Toluylsäure berechneten Menge Kaliumpermanganat in der Wärme, fand aber dabei, dass ein Theil des Ketons unangegriffen bleibt, der andere dafür weiter oxydirt wird, indem nicht nur der Acetylrest, sondern auch die Tolylmethylgruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird. Der am Carboxyl hängende Methylrest wird zu Kohlensäure oxydirt und findet sich als Carbonat in der Lösung.

Durch Ansäuern der vollständig entfärbten und filtrirten Oxydationsflüssigkeit scheidet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd eine weisse Säure in dicken Flocken ab, die nach dem Trocknen und völligen Auswaschen auf ihre Eigenschaften untersucht wurde. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich, giebt durch Versetzen der Kalisalzlösung mit Chlorbarium ein schwer lösliches Salz, schmilzt nicht, sondern sublimirt erst über 300° C. Die Säure ist nach allen ihren Eigenschaften unzweifelhaft **Terephtalsäure** — und mit ihrer Bildung ist festgestellt, dass in dem von mir dargestellten Keton die Methylgruppe zur Acetylgruppe in Parastellung steht und dass das Keton Methylparaphenylmethylketon ist.

Für die absolute Reinheit des Ausgangsmaterials bürgt die nachstehende, quantitativ ausgeführte Bestimmung der bei der Oxydation gebildeten Terephtalsäure.

0,7615 gr. Keton mit der berechneten Menge Permanganat 1,707 gr. zerzetzt, ergaben 0,911 gr. reine

Terephtalsäure, während die Theorie eine Ausbeute von 0,9430 gr. verlangt.

Nach Abdestilliren des Ketons hinterbleibt in dem Fractionskolben eine auch in der Kälte flüssige dunkel gefärbte Substanz. Erhitzt man dieselbe weiter, so steigt die Temperatur sehr rasch über die mit dem Quecksilberthermometer noch verfolgbaren Grade und es destillirt ein gelbgefärbtes dickflüssiges Oel über, das sich am Licht schwarz färbt, mit hellleuchtender Flamme brennt, sich in Aether leicht in Alcohol schwer löst und aus keinem Lösungsmittel zur Krystallisation gebracht werden konnte. Verschiedene Versuche, die darauf gerichtet waren, durch Einwirken von Chemikalien ein **einheitliches** Product zu isoliren, waren vergeblich: So tritt durch Schwefelsäure sofort Verkohlung ein; erhitzt man mit Kalilauge, so nimmt das dickflüssige Oel eine gelatineartige Consistenz an, die es auch durch Kochen mit Säuren nicht mehr verliert; lässt man es längere Zeit nach dem Erwärmen mit Kalilauge stehen, so wird es hart und asphaltähnlich.

Ohne Zweifel entsteht dieses Product durch Einwirkung mehrerer Acetylgruppen auf 1 Molekül Toluol und vielleicht auch durch Condensation zwischen verschiedenen Molecülen, wofür auch die bei den Verbrennungen erzielten Resultate sprechen.

Nr. I.

0,2380 angewandte Substanz ergaben:

0,7760 CO_2 = 0,2116 C = 88,8 % C.

0,1780 H_2O = 0,0197 H = 8,37 % H.

Nr. II.

0,2430 angewandte Substanz ergaben:

0,790 CO_2 = 0,2154 C = 88,67 % C.

0,1835 H_2O = 0,0203 H = 8,36 % H.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, veranlasste mich Herr Professor Claus, das Verhalten des Ketons gegen verschiedene Oxydationsmittel zu studiren, und ich habe dies mit Kaliumpermanganat, Chromsäure und Eisessig, Kaliumdichromat und Schwefelsäure sowie mit Salpetersäure und endlich mit Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt.

Kaliumpermanganat wirkt, wie oben beschrieben, in saurer und schwach alkalischer Lösung, selbst in so verdünntem Zustand, dass man eine nur zweiprocentige Lösung verwendet, **immer derart,** dass die Ketonalkylgruppe abgespalten und in Kohlensäure verwandelt wird, während Terephtalsäure entsteht. Diese Reaction geht auch vor sich, wenn man das Reactionsgemisch in der Kälte stehen lässt, nur sind dann zur vollständigen Oxydation einige Tage erforderlich, bei erhöhter Temperatur verläuft der Process in wenigen Stunden: ein Beweis, wie sehr dieser Körper geneigt ist, mit Sauerstoff-abgebenden Agentien zu reagiren.

Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Für die Oxydation des Ketons zur α-Ketonsäure wurden die nachfolgenden berechneten Mengen in Arbeit genommen. 13,6 Keton, 30,0 Kaliumdichromat, 10,0 Schwefelsäure, und 100,0 Wasser wurden in einem geräumigen Kolben bei aufgesetztem Rückflusskühler auf freiem Feuer einige Stunden lang gekocht, bis das Eintreten einer rein grünen Farbe die Reduction des Kaliumdichromats anzeigte. Durch Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss wird das gebildete Chromoxyd

als Chromhydroxyd ausgeschieden, während das Ammoniumsalz der aus dem Keton gebildeten Säure in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltriren wird durch Zusatz einer Mineralsäure eine weisse Säure ausgefällt, deren Schmelzpunkt bei 180° C liegt, die in heissem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in Nadeln krystallisirt: somit die **Paratoluylsäure** repräsentirt.

Durch Einhalten desselben Verfahrens mit **Chromsäure in Eisessiglösung** erhielt ich das nämliche Resultat.

Oxydation mit Salpetersäure.

Zur Oxydation des Ketons mit Salpetersäure verwendet man letztere am besten in ziemlich verdünntem Zustand, indem eine Reaction schon beim Erwärmen auf dem Dampfbad eintritt. In einem mit gut eingeschliffenem Glasrohr versehenen Rundkolben setzt man das Keton mit einer entsprechenden Menge Salpetersäure der Wärme des Dampfbades aus, man hat dabei auch eine Zertrümmerung des Kolbens durch Aufstossen nicht zu befürchten, wie dies bei der Oxydation auf freiem Feuer der Fall ist. Die Entwicklung von Stickoxyd zeigt die Einwirkung an: nach und nach wird das auf der Salpetersäure schwimmende Keton oxydirt und es erscheinen weisse Krystalle, die auf der Flüssigkeit herumschwimmen. Das Product ist **Paratoluylsäure.**

Verdünnt man gradatim die Salpetersäure bis zum sp. Gewicht 1,05, so entsteht in gelinder Wärme immer nur die vorgenannte Säure und es ist nicht möglich, die α-Ketonsäure zu erhalten.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

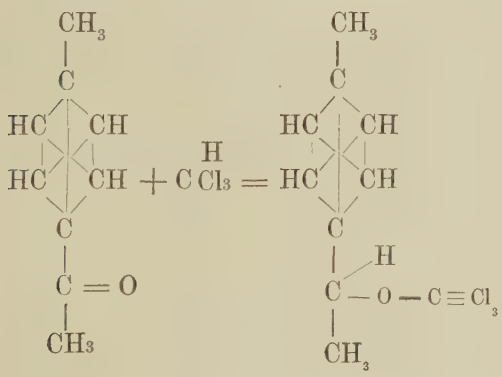
Auch eine mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführte Oxydation ergab ein negatives Resultat. In einem gut schliessenden Kolben wurden einige Gramm des Ketons mit frisch bereitetem Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht. Bei jedesmaligem Umschütteln erfolgt eine milchige Trübung und nach einige Tage langem Stehen war ein Theil des Ketons oxydirt und es sammelten sich am Boden des Gefässes weisse Flocken an, die nach dem Abfiltriren und Trocknen den Schmelzpunkt von 180°, sowie alle anderen Eigenschaften der Paratoluylsäure zeigten: Es entsteht somit auch auf diese Weise die gewünschte α-Ketonsäure nicht.

Nach allen diesen wiederholt ausgeführten Versuchen ergiebt sich, dass es **unter keinen Umständen** gelingt, aus dem Keton durch directe Einwirkung von Oxydationsmitteln die Paratoluylketoncarbonsäure zu erhalten, sondern es tritt bei dem Carbonyl eine Spaltung ein. Ist das Oxydationsmittel ein sehr starkes, so wird auch die zur Ketongruppe in Parastellung stehende Methylgruppe des Toluolrestes oxydirt und man erhält die Terephtalsäure, andernfalls beschränkt sich die Reaction darauf, nur das Carbonyl zu oxydiren und es resultirt die Paratoluylsäure.

Jedenfalls hat die von Herrn Professor Claus aufgestellte Hypothese über die Fähigkeit gemischter Methylketone, zu α-Ketonsäuren oxydirt zu werden, durch diese Untersuchung eine neue Stütze bekommen, und da im hiesigen Laboratorium weiter angestellte Untersuchungen dasselbe Resultat ergeben haben, wird man sie ohne Bedenken als allgemeine Regel aufstellen können.

Addition von Chloroform.

Nach der von Herrn Professor Willgerodt gefundenen Methode der Addition von Chloroform an Aceton versuchte ich die Additionsfähigkeit meines Präparats gegen genanntes Mittel. Es hätte dabei ein Product nachstehender Constitution sich bilden müssen, indem sich unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatoms, Wasserstoff an den Kohlenstoff und die Gruppe CCl_3 für die frei gewordene Valenz des Sauerstoffs anlagert:



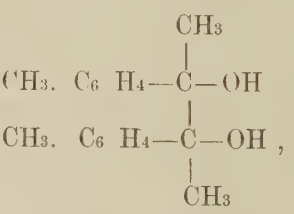
Es wurden 10,0 Keton in überschüssigem Chloroform gelöst und nach und nach mit getrocknetem fein zerriebenen Aetzkali versetzt. Es fand eine kaum merkliche Erwärmung statt und, auch als auf dem Dampfbad erwärmt wurde, trat durch Temperaturerhöhung keine weitere Reaction ein, so dass nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chloroforms das unveränderte Keton zurückblieb.

Da dieselbe Erfahrung auch schon mit dem Acetophenon gemacht worden ist, so lässt sich daraus der allgemeine Schluss ziehen, dass von einer gewissen Complication des Molecüls an, wie im vorliegenden Fall, derartige Additionsproducte nicht mehr existenzfähig sind, was noch weiter auch daraus hervorgeht, dass sich auch mit sauren schwefligsauren Alkalien eine krystallisirte Verbindung aus unserm Keton nicht erhalten lässt, während solche Verbindungen bei den rein fetten Ketonen mit Leichtigkeit entstehen.

Pinakon und secundärer Alkohol.

Dem Methyl-p-Tolylketon entsprechen nach den heutigen theoretischen Anschauungen ein Pinakon und ein secundärer Alcohol, die daraus durch Einwirkung verschiedener reducirender Agentien erhalten werden können.

Zur Darstellung des Pinakons, dem die nachstehende Strukturformel zu ertheilen ist:



ging ich von der von Klippel[1]) gegebenen Vorschrift für die Gewinnung des **Acetophenonpinakons** aus.

12.5 gr. Keton wurden in dem zehnfachen Volumen 70% igen Alcohols gelöst und 5% iges Natriumamalgam in täglichen Portionen à 5 Gramm zugesetzt,

[1]) Freiburger Dissertation 1881.

dabei färbt sich die Flüssigkeit schon in den ersten Tagen gelb und diese Farbe geht, je mehr man Natriumamalgam zusetzt, in ein intensives Roth über. Beim weiteren Verlauf der Reaction verschwindet die Farbe dann wieder und zuletzt ist die Flüssigkeit ebenso farblos als zuerst: dieses Stadium zeigt das Ende der Reaction an. Nachdem die Wasserstoffentwicklung vollständig aufgehört hat, säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt das in der weingeistigen Lösung unlösliche schwefelsaure Natron ab und verdünnt mit ziemlich viel Wasser, dadurch kann sich das gebildete Pinakon nicht mehr in Lösung halten und scheidet sich am Boden als schwach gelblich gefärbtes Oel aus.

Dasselbe wird mittelst Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und zur Krystallisation hingestellt, besser ist es jedoch, sofort etwas Alcohol zuzugeben und dann krystallisiren zu lassen, da dies aus alcoholischer Lösung schöner und leichter erfolgt. Von dem unveränderten Keton trennt man die Krystalle am Besten durch Auftragen der Masse auf Tonplatten: Man erleidet dabei zwar Verluste, doch fällt dies hier weniger ins Gewicht, da man 50% des angewandten Ketons als Pinakon gewinnt, hat dafür aber auch nach nochmaligem Umkrystallisiren das Präparat sofort ganz rein.

Es krystallisirt in hexagonalen Tafeln, die sich durch äusserst leichte Löslichkeit in Alcohol, Aether Chloroform etc. auszeichnen: Der Schmelzpunct liegt bei 90° C. (uncorr.): Das Pinakon ist nicht sublimirbar. Die Verbrennung mit Kupferoxyd gab nachstehende Resultate:

Angewandte Substanz 0,2040 gr.

Daraus erhalten:

0,1540 gr. H_2O = 0,0171 gr. H = 8,38% H
0,5975 gr. CO_2 = 0,1629 gr. C. = 79,8% C.

Diese Zahlen stellen sich zur Formel: $C_{18}H_{22}O_2$:

Berechnet:	Gefunden
C = 80,0 %	C = 79,8 %
H = 8,1 %	H = 8,38 %.

Die Darstellung des secundären Alcohols habe ich nach verschiedenen Methoden versucht, ohne jedoch ein positives Resultat erzielen zu können. Zunächst verfuhr ich nach der von Jagoumeny[1]) angegebenen Methode, nach welcher sich das Benzophenon in alcoholischer Kalilauge gelöst beim Kochen mit Zinkstaub in Diphenylcarbinol verwandelt.

Zehn Gramm des Ketons wurden in 96%-igem Alcohol gelöst, mit Kalilauge und Zinkstaub versetzt und auf dem Wasserbad mehrere Tage erwärmt. Nachdem die ziemlich reichlich erfolgte Wasserstoffentwicklung beendigt zu sein schien, wurde so lange durch Schwefelsäure getrocknetes Kohlendioxyd in die Mischung eingeleitet, bis das vorhandene Zinkat in Zinkcarbonat und Kaliumcarbonat übergeführt war. Der entstandene Niederschlag wurde gut ausgewaschen und die Flüssigkeit bis zur Krystallisation eingedampft;

[1]) Annal. d. Chemie 184 pag. 174.

aber leider liessen sich aus dem ziemlich dicken, gelben Oel weder beim Stehen für sich noch mit irgend einem anderen Lösungsmittel Krystalle erzielen.

Darauf versuchte ich die Reaction mit Zink und Salzsäure in der Kälte zum Ziel zu führen: Zehn Gramm des Ketons wurden in 200,0 Alcohol gelöst, granulirtes Zink und nach und nach Salzsäure zugegeben; nachdem dies schon ca. 8 Tage gedauert hatte, wurde der Alcohol verdampft, und nun schied sich ein gelbes Oel ab, das ebenfalls auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Denselben Prozess wiederholte ich unter Zuhilfenahme von Wärme. Dabei wurde ebenfalls eine gelbe Flüssigkeit erhalten, die bei ca. 300° C. siedet und sich durch eine prächtige blaue Fluorescenz auszeichnet: Auch diese krystallisirt nicht, sondern bleibt aus Aether, Chloroform und andern Lösungsmitteln, in denen sie sich sehr leicht lösst, nach deren Verdunsten stets unverändert zurück. Eine damit ausgeführte Verbrennung liess eher auf ein Condensationsproduct unter Wasseraustritt, als auf ein Reductionsproduct schliessen.

Es ist das Verhalten des Ketons gegen vorgenannte Reductionsmittel um so auffallender, als die anderen Ketone dieser Reihe gerade diesen Agentien **sehr leicht,** dem Natriumamalgam dagegen schwerer zugänglich sind, was hier im entgegengesetzten Sinn zutrifft.

Destillation mit Zinkstaub.

Zu der Destillation mit Zinkstaub, bei der eine Reaction im Sinne folgender Gleichung erwartet wurde

$$CH_3^{1}.C_6H_4^{4}.CO.CH_3 + Zn_2 = CH_3^{1}.C_6H_4^{4}.C_2H_5 + 2\,ZnO,$$

hatte Herr Professor Claus die Güte mich zu veranlassen, weniger um zu sehen, ob die Reaction überhaupt eintritt, sondern mehr darum, um zu erfahren, ob nicht eventuell bei einer guten Ausbeute diese Methode zu einer billigeren Darstellungsweise des p-Aethyltoluols benützt werden kann.

Zu diesem Zweck wurde Zinkstaub mit nur sehr wenig Keton verrieben, in ein schwer schmelzbares Rohr gefüllt und aus einem Verbrennungsofen destillirt. Das Resultat verschiedener Destillationen waren ungefähr 10 Gramm einer farblosen nach Benzol riechenden Flüssigkeit, die zwischen 120—180° C. siedet. Es ist nicht zu bezweifeln, dass in dem Destillat, das sehr verschiedene Kohlenwasserstoffe enthält, auch das p-Aethyltoluol enthalten ist, doch liess sich durch Fraktioniren kein Körper von dessen Siedepunkt (160° C.) isoliren. Dass auch sonst noch eine ziemlich eingreifende Zersetzung stattfindet, beweist der Umstand, dass die Ausbeute eine sehr schlechte ist, dabei aber sehr viel nicht condensirbares mit russender Flamme brennendes Gas entweicht.

Bromirung.

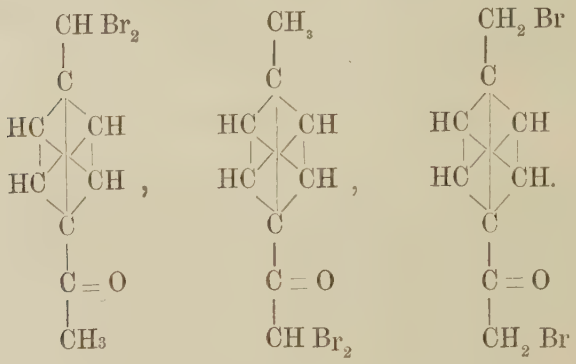
Die Bereitung bromirter Producte wurde nur nach der Methode der directen Substitution unter-

nommen, um aus dem in der Seitenkette monobromirten Product durch Verseifen mit alcoholischem Kali einen Alcohol zu erhalten. Die Reaction wurde mit der berechneten Menge Brom und Keton als nach folgender Gleichung eintretend erwartet.

$$CH_3\,C_6\,H_4\,CO\,CH_3 + Br_2 = CH_3\,C_6\,H_4\,CO\,CH_2\,Br + HBr.$$

10 Gramm Keton wurden in einem mit eingeschliffenem langen Glasrohr versehenen Kolben in 50 Gramm Schwefelkohlenstoff gelöst und nach und nach unter Umschütteln 12 Gramm Brom eingetragen. Sehr rasch erfolgt unter Entwicklung von Bromwasserstoff und starker Erwärmung die Substitution und die roth gefärbte Flüssigkeit wird sofort wieder farblos. Man setzt dann am Besten den Kolben noch einige Zeit auf ein Dampfbad, um den die Augen stark angreifenden Bromwasserstoff auszutreiben, und giesst dann die ganze Masse in Alcohol. Das Product scheidet sich als ein darin schwer löslicher Körper aus und bildet nach dem Umkrystallisiren schöne weisse bei 97° C. (uncorr.) schmelzende Blättchen, die nicht sublimirbar sind. Bei der Ausführung der Analyse jedoch ergab sich, dass es kein Monobromderivat, sondern ein Bibromproduct ist. Somit hatten sich gleich zwei Bromatome eingeführt und die Hälfte des Ketons war unverändert geblieben. Da weder in der Kälte, noch unter Anwendung eines Halogenüberträgers gearbeitet wurde, so war es vorher zu sagen, dass die beiden Bromatome in die Seitenkette getreten sind, was auch durch den Versuch bestätigt wurde; denn es lässt sich das Präparat mit alcoholischer Kalilauge direct verseifen. Somit brauchte nur noch entschieden zu werden, ob beide Bromatome in den Methylrest des Toluols oder in den der Acetylgruppe, oder ob je eines in

jeden der bezeichneten Reste eingetreten sind, wie es durch die beistehenden Schemate veranschaulicht wird:



Es müsste sich dies durch Oxydation mit Salpetersäure nachweisen lassen, denn nach der im Vorstehenden ausgeführten Oxydation des reinen Ketons mit Salpetersäure musste sich im

I. Fall die entsprechende Bibrom-p-Toluylsäure

im II. Fall p-Toluylsäure und

im III. Fall die entsprechende Monobrom-p-Toluylsäure bilden,

Der Versuch hat ergeben, dass das Brom nur in die Acetylmethylgruppe getreten sein kann, da durch Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme oder von übermangansaurem Kalium in glatter Reaction die Paratoluylsäure erhalten wird. Die mit dem Bibromid ausgeführten Brombestimmungen ergaben beistehende Werthe:

Analyse Nro. I.

Angewandte Substanz 0,4885 gr.
daraus erhalten 0,627 gr. Bromsilber
berechnete Menge: 0,629 gr.

Analyse Nro. II.

Angewandte Substanz 0,539 gr.
daraus erhalten 0,6585 gr. Bromsilber
berechnete Menge 0,66 gr.

berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
42,5%	42,3%	42,5% Br.

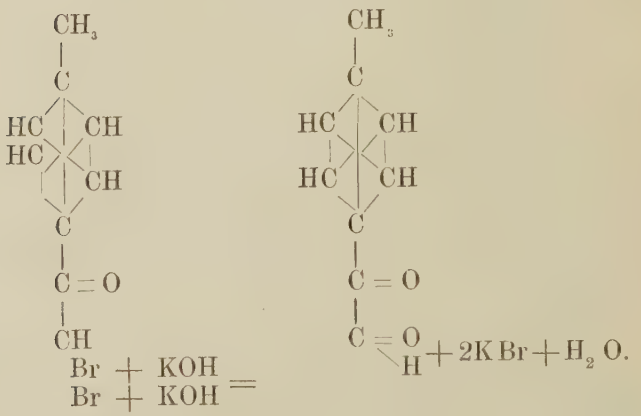
Wiederholt ausgeführte Versuche haben noch ergeben, dass sich stets sofort zwei Bromatome einführen, und war es ohne Anwendung eines Halogenüberträgers ebensowenig möglich, ein Tribrommethyl -p-Tolylketon zu erhalten, als es gelang, ein Monobromproduct darzustellen.

Da es nach den früher beschriebenen Versuchen durch directe Oxydation nicht möglich war, eine α-Ketonsäure zu erhalten, so hatte Herr Professor Claus die Güte, mich zu veranlassen, zu versuchen, ob sich nicht die beiden Bromatome mit sehr verdünnter Salpetersäure durch Hydroxylgruppen und diese durch direct weitergehende Oxydation in eine Carboxylgruppe verwandeln liessen. Durch öfters ausgeführte Versuche mit einer Salpetersäure vom sp. Gew. 1,1 bis herab zu 1,03 hat sich jedoch herausgestellt, dass auch in diesem Fall die Ketonmethylgruppe abgespalten wird und die Paratoluylsäure entsteht.

Ketonaldehyd.

Da die Entbromung des zweifach bromirten Ketons mit alcoholischer Kalilauge ziemlich leicht geht, so unterwarf ich diesem Prozess eine grössere Menge des Präparats in der Voraussetzung, dass ich, da zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom nicht neben einander stehen bleiben, unter Wasserabspaltung

einen Aldehyd bekommen würde, dem die nachstehende Formel zukommen müsste:



In der That entspricht die theoretische Speculation genau dem bei dem Versuch erhaltenen Resultat.

Es wurden in der Wärme bei aufgesetztem Rückflusskühler zehn Gramm des zweifach bromirten Ketons mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit gekocht und die resultirende, tief roth gefärbte Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt, wobei sich das Bromkalium und Chlorkalium ausscheidet. Ist die abfiltrirte Flüssigkeit noch nicht ganz farblos, so hat man nur nöthig, mit Thierkohle einige Zeit zu kochen, um eine ganz wasserhelle Flüssigkeit zu erhalten. Destillirt man einen Theil des Alkohols ab und überlässt die Mutterlauge der Krystallisation, so schiessen kleine warzenförmige Aggregate aus der Lösung an, die gelblich gefärbt sind, leicht in Nadeln sublimiren und deren Schmelzpunkt bei 170° C. (uncorr.) liegt.

Die Verbrennung ergab Zahlen, welche mit den für die Formel $C_9 H_8 O_2$ berechneten gut übereinstimmen.

0,1495 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,399 gr. CO_2 = 0,10887 gr. C. = 72,8% C.

0,075 gr: $H_2 O$ — 0,0083 gr. H = 5,61% H

Berechnet:	Gefunden:
72,9% C.	72,8 % C.
5,4% H.	5,61% H.

Durch Oxydation dieses Aldehyds sollte man erwarten, dass er, wie die meisten dieser Körper, sehr leicht in eine Säure, hier in die α-Ketonsäure übergehen würde; und in dieser Voraussetzung führte ich eine Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure aus; Allein selbst dabei tritt eine Abspaltung der am Carbonyl hängenden Methylgruppe ein und es resultirt nur die Paratoluylsäure.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Keton.

Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid sollte nach folgender Gleichung das Chlorid entstehen:

$$CH_3 . C_6 H_4 . CO . CH_3 + PCl_5 =$$
$$CH_3 . C_6 H_4 . Cl_2 . CH_3 + PO Cl_3 .$$

Nach der stöchiometrischen Berechnung würden zur Umsetzung von 134,0 gr. Keton 208,5 gr. Phos-

phorpentachlorid nöthig sein, zweckmässig nimmt man etwas mehr Pentachlorid, da es sofort aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dadurch zum Theil für die Reaction verloren geht.

Zehn Gramm Keton wurden in überschüssigem Chloroform gelöst und 17,0 gr. Phosphorpentachlorid zugegeben: In der Kälte erfolgt die Einwirkung sehr langsam, leicht dagegen beim Erwärmen auf 30° C. Es entweichen salzsaure Dämpfe und ein Gemenge von Ketonchlorid, Cloroform und Phosphoroxychlorid bleibt zurück. Um das Letztere zu entfernen versuchte ich durch tropfenweises Zugeben von Wasser es zu zersetzen, fand aber, dass sich dabei gleichzeitig das Ketonchlorid nach der Formel:

$$CH_3 . C_6 H_4 . CCl_2 . CH_3 + H_2 O =$$
$$CH_3 . C_6 H_4 . CO . CH_3 + 2HCl$$

zerlegt. Ebenso wenig gelang es, bei der Wiederholung dieses Versuchs durch Abdestilliren des Chloroforms und Phosphoroxychlorids das gesuchte Product zu isoliren; denn es tritt bei höherer Temperatur Zersetzung ein unter Bräunung der Flüssigkeit, und das nach dem Uebergehen des Phosphoroxychlorids gewonnene Destillat enthielt nach den ausgeführten Analysen nur ein Viertel des verlangten Halogengehalts. Dasselbe Schicksal hatten die mit Aether und Petroleumäther in derselben Weise ausgeführten Versuche, da das sich bei der Reaction bildende Phosphoroxychlorid in allen Lösungsmitteln löslich ist und sich nicht ohne Zerlegung des gebildeten Ketonchlorids entfernen lässt.

Bei einem anderen Versuch, der zuerst einen günstigeren Erfolg zu versprechen schien, verfuhr ich

derart, dass ich in einem Kolben, an dem seitwärts möglichst weit unten ein Rohr angeschmolzen war, direct das Phosphorpentachlorid auf das Keton einwirken liess. Der Kolben wurde in ein Oelbad gesetzt, das auf 30° C. erwärmt war; das Phosphorpentachlorid wurde sodann zu dem Keton hereingegeben und der Kolben rasch mit einem durchbohrten Kork, durch den bis auf den Boden des Kolbens eine unten in eine Spitze ausgezogene Glasröhre ging, verschlossen. Die Einwirkung erfolgte sofort unter lebhaftem Aufbrausen: Darauf liess ich einen langsamen Strom von gut getrocknetem Kohlendioxyd durch die Masse gehen, und so gelang es in der That, das Phosphoroxychlorid auf diese Weise herauszubekommen. Leider schwärzt sich aber dabei das ganze Reactionsgemisch und bei dem Versuch, im luftverdünnten Raum das Product überzudestilliren, erhielt ich eine farblose angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die mit Wasser zusammengebracht das Keton regenerirt aber nur ein Drittel des verlangten Gehaltes an Chlor enthält.

Aus allen diesen Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass das Ketonchlorid sich in den verschiedenen Flüssigkeiten gelöst vorfindet, dass es aber ein so leicht zersetzlicher Körper ist, dass seine Reingewinnung selbst bei Anwendung der grössten Vorsichtsmassregeln nicht gelingt: Dies Verhalten entspricht auch ganz der bei Zunahme des Molecular-Gewichts sich steigernden Unbeständigkeit der Ketonchloride.

I.

Angewandte Menge: 0,1840 gr.

Daraus erhalten: 0,0682 gr. Ag Cl.

Berechnet: 0,2740 gr.

II.

Angewandte Menge: 0,2305 gr.

Daraus erhalten: 0,105 gr. Ag. Cl.

Berechnet: 0,305 gr.

Condensationen.

Seit Entdeckung der Condensationsfähigkeit des Acetons, wobei unter Austritt von Wasser aus verschiedenen Molecülen Mesityloxyd, Phoron und Mesitylen entstehen, haben verschiedene Chemiker diese Eigenschaft der Ketone weiter verfolgt und sowohl solche der fetten als auch der aromatischen Reihe derartigen Reactionen unterworfen.

Die ersten Versuche der Condensation von aromatisch fetten Ketone hatten Engler und Heyne[1]) angestellt: Sie lehrten die Condensation des Acetophenons zu Triphenylbenzol bei längerem Stehen lassen mit trockenem Salzsäuregas kennen. Nach denselben Angaben bildet sich eben dieser Körper, wenn auch in viel geringerer Menge, durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd. Obiges Verfahren wurde später von Siatz[2]) in sofern verbessert, als man nach seiner Methode eine bedeutend bessere Ausbeute bekommt, wofür andererseits wieder längere Zeit nöthig ist.

Herr Professor Claus hat die von ihm dargestellten Methyl-Ketone auch nach dieser Richtung hin untersucht und gefunden, dass verschiedene derselben einer Condensation fähig sind: nämlich allemal diejenigen, welche **nicht** zu Ketonsäuren oxydirt werden können.

1.) B. B. 1873 1638.

2) Freib. Diss. Siatz 1881.

Auf die gütige Veranlassung meines verehrten Lehrers hin habe ich auch mein Keton mit Wasser entziehenden Mitteln behandelt, und sollen die dabei gefundenen Resultate im Nachfolgenden zusammengestellt werden.

Condensation mit Salzsäure.

Man bringt zunächst in ein möglichst enges und hohes Gefäss das Keton, fügt etwas Chlorcalcium zu, um das entstehende Wasser zu binden, und leitet durch eine Röhre, die bis auf den Boden des Gefässes gehen muss, Chlorwasserstoff ein, damit es möglichst viel mit dem Keton in Berührung kommt. Nach zwei bis dreistündigem Einleiten verschliesst man das Gefäss und wiederholt diese Manipulation vierzehn Tage lang täglich.

Zuerst wird ein ziemlich grosses Quantum Chlorwasserstoff absorbirt, wobei sich die Flüssigkeit bräunt, allmählig wird sie schwarz und dickflüssig; dann stellt man das Glas bei Seite und überlässt die Masse der Krystallisation, was nach einigen Wochen eingetreten ist. Die den Krystallen anhängende Flüssigkeit saugt man möglichst gut mit der Pumpe ab und wäscht mit kaltem Alcohol nach. Das Umkrystallisiren geschieht am besten aus Chloroform oder Aceton. In Weingeist ist das Product ziemlich schwer löslich, es krystallisirt in schönen weissen verfilzten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 171° C. (uncorr.) liegt; sublimiren lässt sich der Körper nicht.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd ergab nachstehende Werthe:

Angewandte Substanz 0.2640 gr

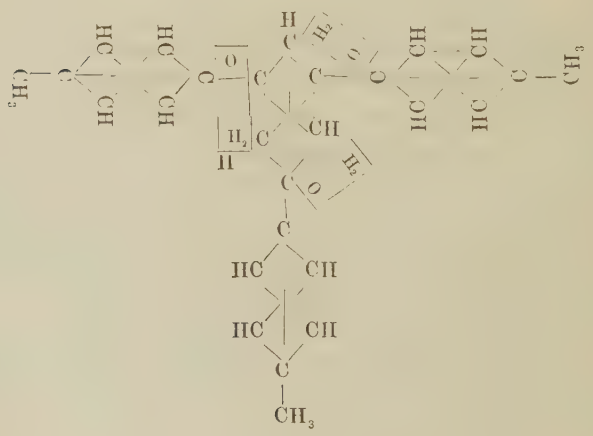
Daraus erhalten: 0,1675 gr H_2O = 0,0186 gr H = 7,04% H.
0,9035 gr CO_2 = 0,2463 gr C = 93,2 % C.

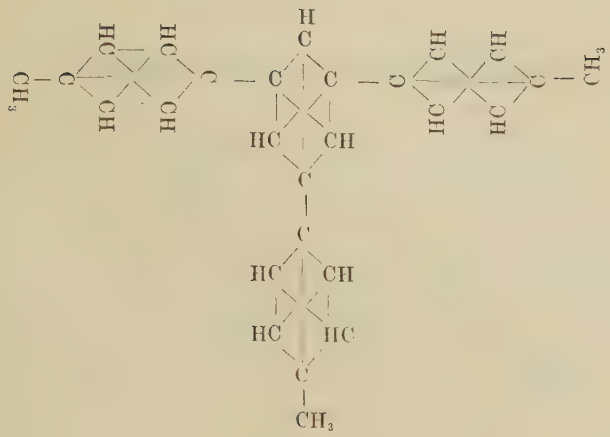
Diese Zahlen stimmen sehr gut auf die Zusammensetzung eines Tritolylbenzol's, denn es verlangt die Formel:

$$C_6 H_3 . (C_7 H_7)_3 :$$

Berechnet:	Gefunden:
93,39 % C.	C = 93,2 % C.
6,89 % H.	H = 7,04 % H.

Der Vorgang dieser Reaction ist das Analogon der Condensation des Acetons zu Mesitylen, und es ist dieses Tritolylbenzol somit ein symetrisches, dessen Tolyl-Methylgruppen in Parastellung zu den drei Benzolkohlenstoffatomen stehen, wie es durch nachstehendes Bildungsschema ausgedrückt wird:





Von einer Bestimmung der Dampfdichte musste der Unbeständigkeit in der Hitze wegen Abstand genommen werden, doch spricht eine mit einer kleinen Quantität ausgeführte vorläufige Oxydation mit übermangansaurem Kali, wobei eine weisse sehr hoch schmelzende Säure erhalten wurde, für die Richtigkeit dieser Annahme.

Verdünnt man die oben erwähnte, nicht krystallisirende Flüssigkeit mit viel Wasser und filtrirt, so erhält man eine durch sehr intensive grüngelbe Fluorescenz ausgezeichnete Lösung, die bei langsamem Abdampfen sehr schöne bei 220° C. schmelzende rothe Nadeln ausscheidet. Dieselben lösen sich in heissem Wasser, Alcohol und Aether auf und geben dann wieder obige Erscheinung, die sich selbst in sehr verdünntem Zustand noch zeigt. Von einer eingehenden Untersuchung musste der sehr geringen Ausbeute wegen Abstand genommen werden.

Condensation mit Schwefelsäure.

Diese Condensation erfolgt sehr leicht, liefert aber sehr geringe Ausbeuten, besonders wenn man versucht, grosse Quantitäten auf einmal der Einwirkung der Schwefelsäure zu unterwerfen. Nach meinen Erfahrungen operirt man am besten derart, dass man in einem 150 ccm. haltenden Kolben mit sehr weitem Hals 10,0 Keton mit 2,6 gr 98%iger Schwefelsäure durchschüttelt. Man erwärmt nun sehr langsam auf 70° C., wobei plötzlich unter lebhaftem Aufbrausen die Reaction eintritt und weisse Nadeln in das Rohr und in die Vorlage hineinsublimiren. Erwärmt man dann weiter, so entwickelt sich schweflige Säure und die Masse verkohlt. Als Rückstand bleibt eine schwarze voluminöse, leichte glänzende Masse, aus der durch Lösungsmittel nichts mehr zu erhalten ist. Da die Ausbeute aus 10 Gramm Keton nur einen halben Gramm beträgt, so versuchte ich durch Schütteln mit Schwefelsäure die Condensation zu bewirken, machte aber, als ich die Lösung in Wasser goss, die Erfahrung, dass das Keton sich wieder unverändert ausschied, wesshalb ich zu dem obigen Verfahren zurückkehrte.

Die dabei erhaltenen Krystalle sind in Wasser nicht, in Alcohol, Aether, Benzol etc. sehr leicht löslich, verbrennen mit hellleuchtender Flamme, schmelzen bei 168° C. (uncorr.) und lassen sich leicht sublimiren.

Die Verbrennung ergab nachfolgende Werthe.

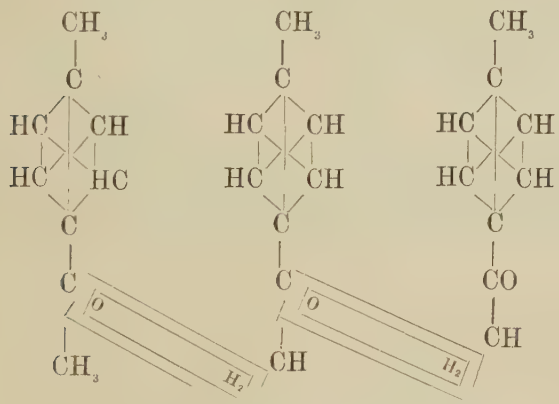
Angewandte Substanz 0.2020 gr.

Daraus erhalten: 0,1365 gr H_2O = 0,0151 gr H = 7,47% H
0,6535 gr CO_2 = 0,1782 gr C = 88,21% C.

Diese Zahlen entsprechen einem durch Austritt von 2 Molekülen Wasser aus drei Molekülen Keton entstandenen Körper, also dem Phoron meines Ketons

Berechnet für C_{27} H_{26} O:	Gefunden:
88,52% C.	88,21 % C.
7,1 % H.	7,47 % H.

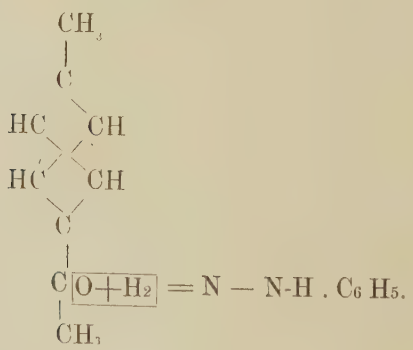
Die Bildung und Konstitution dieses Körpers veranschaulicht nachstehende Formel:



Condensation mit Phenylhydrazin.

Diese Verbindung wurde nach der von Reisenegger[1]) für das Acetophenon gegebenen Vorschrift dargestellt. Man bringt die entsprechende Menge Keton und Phenylhydrazin zusammen und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallkuchen, aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren schöne glänzende farblose Prismen erhalten werden, die bei 95° C. (uncorr.) schmelzen. Zu demselben Resultat kommt man auch, wenn man die Einwirkung des Ketons auf Phenylhydrazin in alcoholischer Lösung vor sich gehen lässt.

Der Körper zeichnet sich durch grosse Unbeständigkeit aus, indem er schon beim Stehen an der Luft und am Licht in eine rothe, nicht mehr krystallisirende Verbindung übergeht, seine Constitution und Bildung erklärt die nachstehende Formel:



1) B, B. XVII. 662.

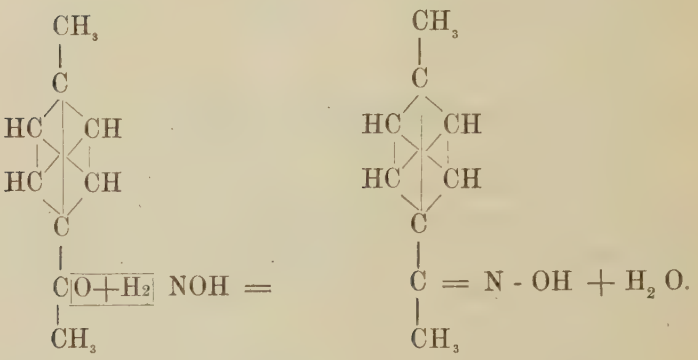
Methyltolylacetoxim.

Diese Verbindung, die sich sowohl durch leichte Bildung als auch durch Beständigkeit und gute Krystallisation auszeichnet, wird durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Keton unter Wasseraustritt erhalten.

Zehn Gramm Keton werden mit 5,0 salzsaurem Hydroxylamin und hundert Gramm 10%iger Sodalösung übergossen, um das Hydroxylamin frei zu machen, und so viel Alcohol zugesetzt, bis eine klare Lösung erfolgt. Man lässt dann einige Tage stehen, erwärmt und dampft den Alcohol auf dem Wasserbade ab, worauf sich alsbald ein gelbes Oel ausscheidet, das beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alcohol erhält man farblose sechsseitige Tafeln, die unlöslich in Wasser, leicht in Alcohol, Aether, Chloroform etc. löslich sind und bei 88° C. (uncorr.) schmelzen.

Die beiden letzten Verbindungen, die aus den meisten Ketonen in genannter Weise entstehen, sind schon wiederholt mit den verschiedensten Ketonen dargestellt und analysirt worden, sodass an ihrer Constitution und Zusammensetzung kein Zweifel mehr sein kann; wesshalb auch von einer Analyse abgesehen wurde.

Nachstehende Formel zeigt die Bildung und Constitution des Methyltolylacetoxims:



Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende.

Bei der Darstellung des Ketons nach der Friedel und Kraft'schen Methode entstehen neben dem Keton noch Condensationsproducte.

Das Keton lässt sich sowohl mit Chromsäuregemisch, als auch mit Kaliumpermanganat, mit Salpetersäure und mit Wasserstoffsuperoxyd leicht oxydiren, es entstehen mit allen Oxydationsmitteln **dieselben** Producte **Terephtalsäure und Paratoluylsäure.**

Die **Oxydation zur α-Ketonsäure gelingt unter keinen Umständen.**

Eine Addition von Chloroform ist nicht zu erzielen.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht **das Pinakon.** Der **secundäre Alcohol** konnte durch **kein** Reductionsmittel erhalten werden.

Durch Destillation mit Zinkstaub bildet sich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen.

Beim Bromiren tritt das Brom in die Methylgruppe des Acetylrestes, und zwar wird stets ein Di-Bromderivat und kein Mono-Bromproduct erhalten.

Aus dem Dibromproduct erhält man mit alcoholischer Kalilauge einen Ketonaldehyd.

Mit Phosphorpentachlorid erhält man ein Ketonchlorid, das sich aber seiner Unbeständigkeit wegen nicht isoliren lässt.

Durch Condensation mit Chlorwasserstoff entsteht symetrisches **Tritolylbenzol.**

Behandelt man das Keton mit Schwefelsäure in der Wärme, so entsteht ein Condensationsproduct, das dem Phoron entspricht.

Mit Phenylhydrazin bildet das Keton eine unbeständige Verbindung.

Hydroxylamin condensirt sich mit dem Keton zu dem festen krystallisirenden Oxim.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. CLAUS ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. CLAUS, sowie Herrn Prof. Dr. WILLGERODT für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B. im August 1886.

Heinrich Riedel.